

# РАЗВИТИЕ СПОСОБОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ C-Hal АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ И СПИРТОВ

Киселев С.А., Лебедева Н.Н.

Тюменский государственный университет

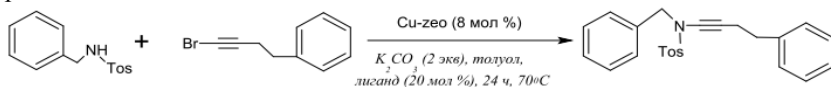
625000, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

В реакциях алкилирования галогенпроизводными углеводов в органическом синтезе существенный интерес представляет получение О- и N-производных.

Нами разрабатываются методы активации связи C-Hal алкилгалогенидов для указанных реакций в условиях как гетерогенного, так и межфазного катализа, позволяющие проводить алкилирование в мягких условиях. В случае гетерогенного катализа изучены комплексы переходного металла ( $\text{Cu}^+$ ) с цеолитами H-Y и H-USY. Они образуют с алкилгалогенидами переходные комплексы типа R-Cu(I)-Hal, которые вступают в реакцию с исходными О- и N-производными в присутствии достаточно слабых оснований (гидроксиды и карбонаты щелочных металлов).

Стадия образования комплекса переходного металла с алкилгалогенидом осуществляется за счет предварительной активации переходного металла взаимодействием с полидентантным азотсодержащим лигандом (гидразин, фенантролин), нанесенным на цеолитную матрицу. Наличие лиганда позволяет повысить электронную плотность на атоме металла, либо восстановить его до более реакционной ионной формы.

Нами проведено внедрение Cu(I)-содержащего катализатора в цеолитную матрицу. Эффективность катализатора исследована на примере реакции:



лиганд = гидразин, фенантролин

zeo = H-USY, H-Y

Установлено, что реакция протекает с высокими выходами, достигающими 80-90 % в зависимости от типа катализатора и используемого лиганда. Наличие цеолитной матрицы позволяет реализовать процесс в гетерофазных условиях и, следовательно, повторно использовать регенерированный катализатор без существенной потери им каталитической активности.

Активирование алкилгалогенида возможно и в условиях межфазного катализа. Особенностью такого способа является возможность про-

ведения реакции между взаимно нерастворимыми реагентами. Нами исследовано О-алкилирование бутандиола-1,4 аллилхлоридом в присутствии N-оксида пиридина в качестве катализатора. В данном случае катализатор активирует исходный алкилгалогенид посредством образования с ним ионного соединения – хлорида аллилоксипиридина. Образующийся промежуточный комплекс, обладая ионной природой, мигрирует в водную фазу, где и протекает алкилирование бутандиола-1,4. Используемый катализатор, помимо активации связи C-NaI алкилгалогенида, выполняет функцию межфазного переноса органического радикала. Исследуемая реакция протекает с выходом 40% со 100%-ной селективностью по моноаллиловому эфиру бутандиола-1,4 и не приводит к гидролизу аллилхлорида до аллилового спирта.

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ЦИКЛИЗАЦИЮ**

*Кожеевникова М.В., Кудряшов А.Л., Бельская Н.П.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перспективным направлением развития химии гетероциклов является поиск новых соединений в ряду 2*H*-1,2,3-триазолов, которые обладают биологической активностью и интересными фотофизическими свойствами [1]. Особый интерес представляют 1,2,3-триазолы, в которых присутствует два ароматических и два триазольных цикла одновременно [2]. Поэтому определение препаративно-удобных условий реакции для синтеза новых бис(2*H*-1,2,3-триазолов) представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку позволяет получить новые биологически активные соединения, а также новые материалы, обладающие фотоактивными свойствами.

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза бис(2*H*-1,2,3-триазолов). Поэтому целью настоящего исследования является изучение влияния растворителей и различных солей металлов на направление и скорость внутримолекулярной окислительной циклизации бис(арилгидразоно-ацетамидинов) **1** в бис(2*H*-1,2,3-триазолы) **2**.